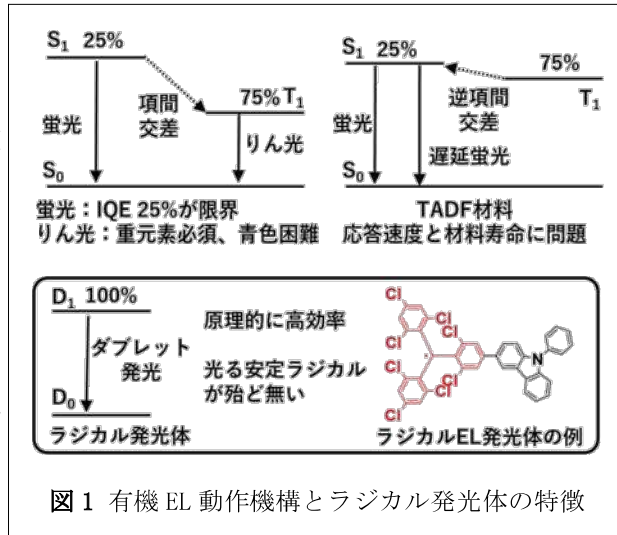


「安定ラジカル化合物と典型元素の合わせ技による開殻性可視発光体の開発」  
 兵庫県立大学大学院理学研究科 吾郷 友宏

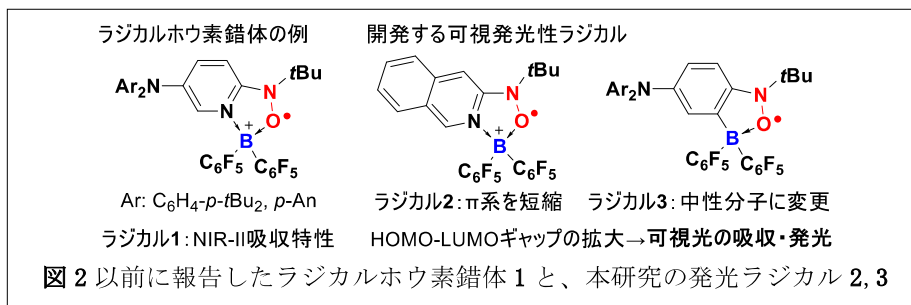
1 研究の背景と目的

有機 EL 発光体には蛍光材料、りん光材料、熱活性化遅延蛍光 (TADF) 材料が主に検討されている (図 1)。これらの発光体を電界励起すると一重項励起子 ( $S_1$ ) と三重項励起子 ( $T_1$ ) が 25%, 75% の割合で生成し、この生成比が内部量子効率 (IQE) を制限する。加えて、りん光材料には重元素が必須、青色発光が困難という問題があり、TADF 材料は応答速度や材料寿命が十分でない。一方、発光性ラジカルを電界励起すると 100%生成する二重項励起子 ( $D_1$ )



からダブルレット発光するため、原理的には高効率発光が可能であるが、肝心の発光性ラジカルが非常に少なく有機 EL への応用も限定的である (Li *et al.*, *Nature*, 2018)。さらに発光性ラジカルの殆どがトリアリールメチルラジカル型で構造多様性が無く、発光体としての材料寿命も不十分である。革新的発光ラジカルを開発し有機 EL へ応用できれば、ラジカル発光体分野で世界を先導することができる。

申請者は代表的な高耐久性ラジカルであるアミノキシル ( $R_2N\cdot O\cdot$ ) の光機能性分子への活用を進めている。アミノキシルは熱的・化学的安定性に加え電気化学的にも安定であり電池材料やレドックス触媒へ応用されているが、光吸収・発光が弱いため光機能性材料への利用はなされていない。申請者はアミノキシルとホウ素との分子内配位結合によって、①ラジカル部位と共役系の平面固定化、②ドナー・アクセプター (D-A) 相互作用の増強が可能と着想し、この考えに基づいて 1100 nm を超える近赤外 (NIR) 吸収を示すアミノキシル-ホウ素錯体 **1** を開発している (図 2)。この結果に基づいて、ラジカルの  $\pi$  系の縮小や中性分子への変更によって HOMO-LUMO ギャップを拡大することで、可視光の吸収・発光を示す発光性ラジカルが得られると考えた。本研究では図 2 に示す可視発光性ラジカル **2**、**3** の合成と光学的性質の解明を行う。

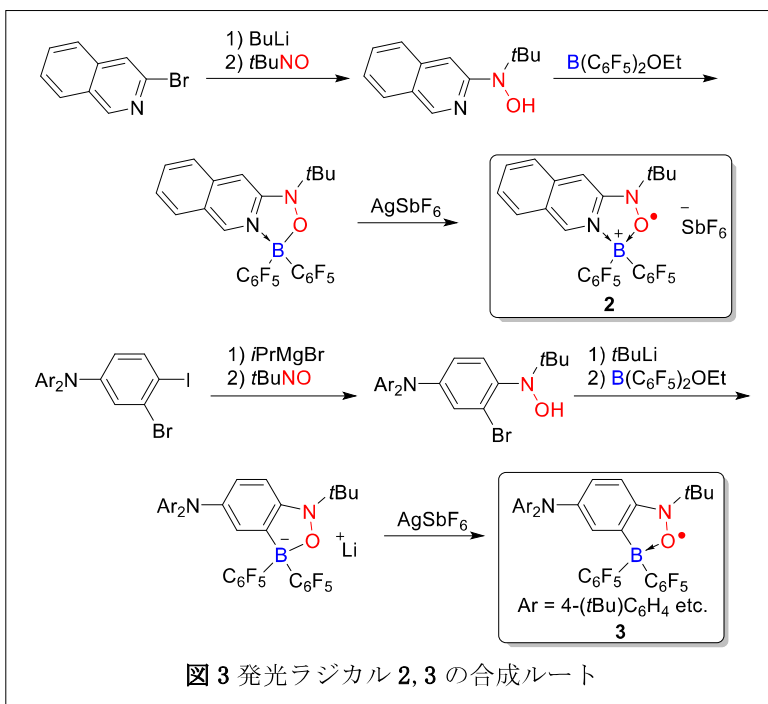


また、アミノキシルを始めとした窒素中心ラジカルとホウ素の錯形成による NIR 吸収特性の発現に着目し、NIR 吸収や発光を示す開殻性化合物の開発についても検

討を行った。

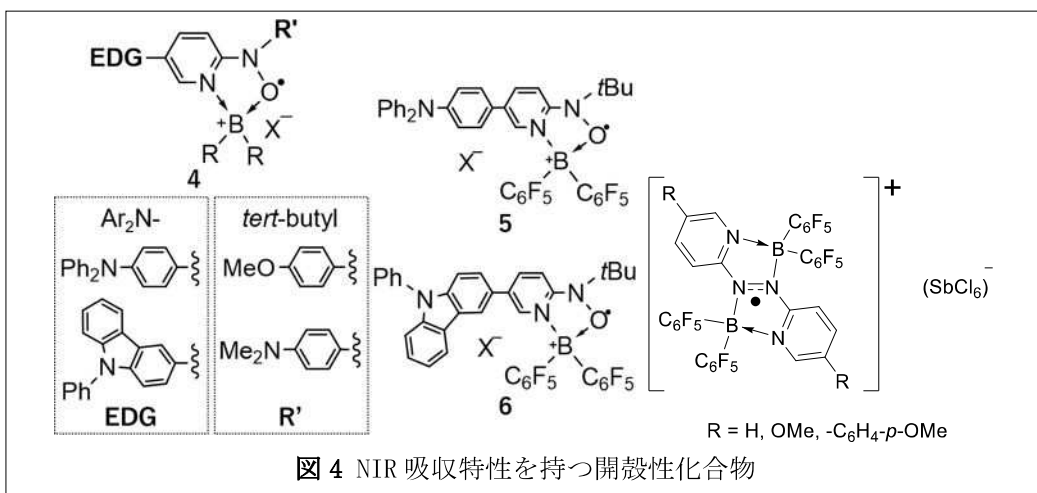
## 2 研究方法・研究内容

図3に目的の発光ラジカル **2, 3** の合成ルートを示す。本研究の発光ラジカルはキノリン環やベンゼン環等の芳香族分子を基本骨格としているため、一般的な有機合成手法で共役系の修飾・構造改変が可能であり、発光特性の精密制御が可能と考えられる。良好な発光性能を持つラジカルが得られ次第、有機EL発光体への応用検討を進める。有機EL評価の際



には発光ラジカルと組み合わせるホスト材料や電子・ホール注入層や電荷輸送層の材料とのマッチングが重要であり、これらの組み合わせを系統的に調査する。

また NIR 吸収を示すアミノキシルホウ素錯体として、図4に示す共役系を拡張した錯体 **4-6** の合成と NIR 吸収特性の評価を行う。さらに、NIR 活性な新規開殻性化合物として、窒素中心ラジカルとホウ素を錯体化したアゾビスピリジンラジカル-ホウ素錯体の開発を行う。

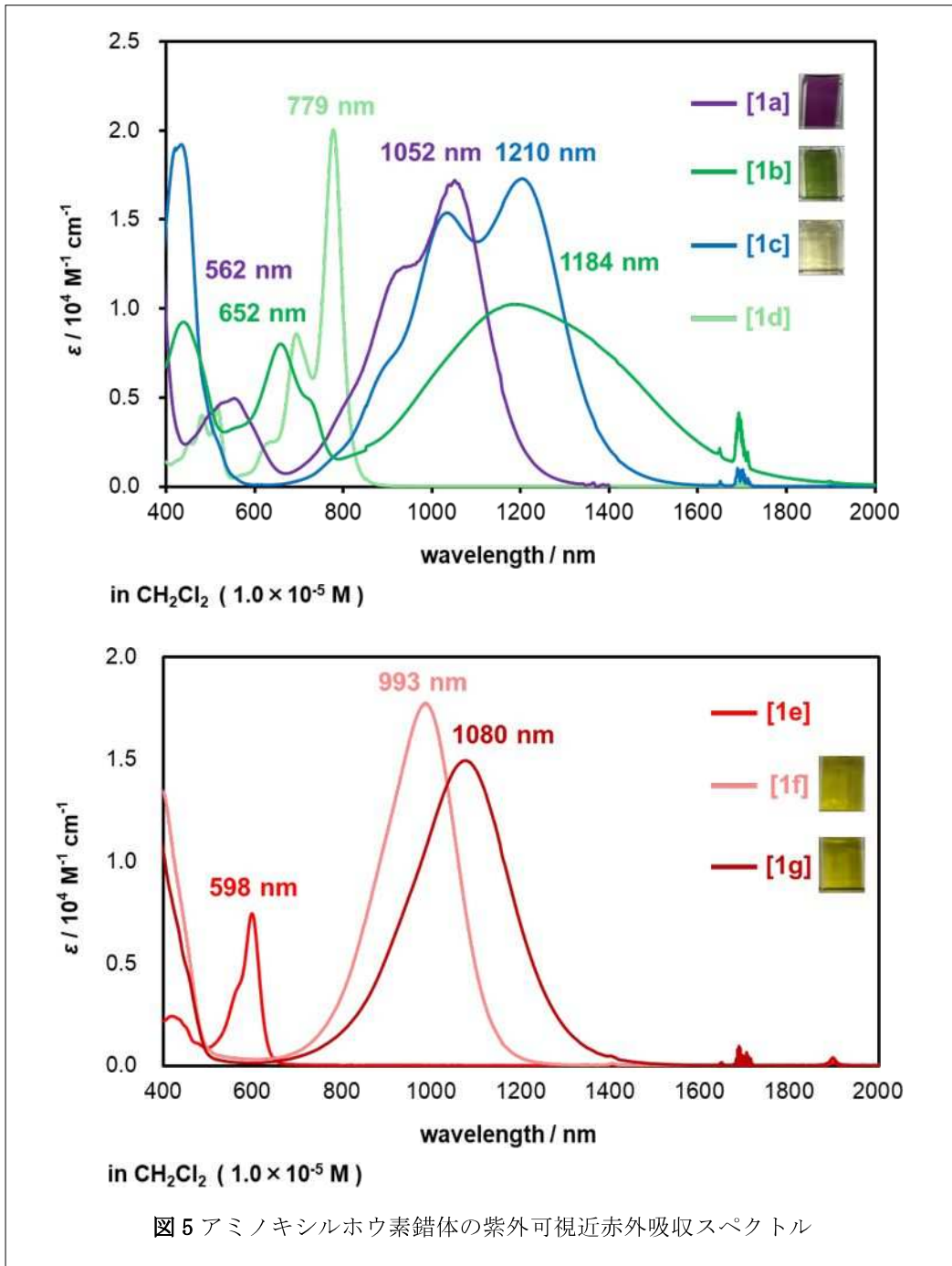


## 3 研究成果

図3に示す合成ルートに沿って目的のラジカル **2, 3** の合成を検討した。キノリン構造のラジカル **2** については、キノリン環へのヒドロキシルアミン部位 ( $t\text{BuNO}$ ) の導入を種々の条件で検討したが、目的とするヒドロキシルアミンを得ることができず、この段階で検討を断念した。ラジカル **3** に関しては合成を達成したが、溶液中

での発光を観測することができなかった。これは、D1 状態において電子供与基であるジアリールアミノ基 ( $\text{Ar}_2\text{N}$ ) とベンゼン環部位がねじれた twisted intramolecular charge transfer (TICT) 構造に緩和し、これを経由した無輻射失活が優先して進行したためと考えている。現在、低温状態やポリマー分散状態での発光特性評価を進めている。

アミノキシルホウ素錯体 **4-6** についても合成を行い、これらの NIR 吸収特性を評価した (図 5)。以前に報告した錯体は良好な NIR 吸収を示す一方で、可視領域にも吸収を持ち、その結果、紫色や緑色の強い着色が見られていた (図の紫・緑線)。



一方、今回開発したアミノキシルホウ素錯体では、導入する電子供与基の構造を量子化学計算に基づいて最適化することで、NIR 吸収特性は維持しながら、可視吸収が減衰し着色を淡黄色程度に抑制することができた。

アゾビスピリジンラジカル錯体のホウ素錯体についても合成を達成し、これらが最長で 1450 nm に及ぶ NIR 吸収を持つことを明らかにした (図 6)。現在、これらの錯体の NIR 発光特性の評価を進めている。

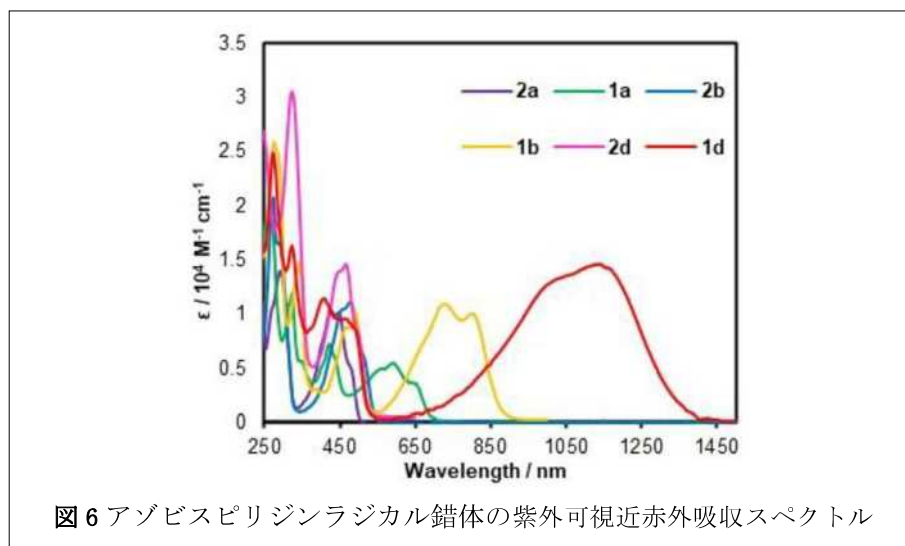


図 6 アゾビスピリジンラジカル錯体の紫外可視近赤外吸収スペクトル

#### 学術論文

1. T. Moriya, T. Kuroda, K. Kubo, T. Oshiki, Y. Nishina, Y. Mizuhata, R. Inoue, T. Agou, Air-Stable 2,2'-Azobispyridine Radical-Boron Complexes and Their Near-Infrared Absorption Properties, *Chem. Eur. J.* **2026**, DOI: 10.1002/chem.202503525.
2. T. Kuroda, K. Kubo, T. Oshiki, Y. Nishina, Y. Mizuhata, R. Inoue, T. Agou, Near-Infrared-Absorbing Aminoxyl Radical-Boron Complexes with Reduced Visible Coloration, *ChemRxiv*, **2026**.

#### 4 生活や産業への貢献および波及効果

近赤外光 (near infrared, NIR) 吸収材料は、生体イメージング、光線力学療法、光免疫療法といった医療方面から、ディスプレイ用フィルター、太陽電池や NIR 発光素子等の材料分野に至る広範な領域で注目されている。特に、太陽光エネルギーの約 50%を占める NIR 光の利活用は、有機太陽電池や有機光触媒に代表される光エネルギー変換技術の革新に重要である。本研究で開発した NIR 吸収特性を持つ開殻有機化合物は、有機太陽電池の NIR 用増感剤や光熱変換材料など、太陽光からのエネルギー産生技術への展開が可能であり、カーボンニュートラルの進展に貢献できると考えられる。特に可視光透過性が高く低着色性の NIR 吸収材料は、透明太陽電池や遮熱・断熱窓材などへの応用が期待されており、循環型社会の構築に貢献できると考えている。さらに NIR 発光体は医療方面への応用が可能であり、健康増進をはじめとする SDGs への貢献も期待できる。